

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60125379 A**

(43) Date of publication of application: **04.07.85**

(51) Int. Cl

C23C 18/42

(21) Application number: **58230877**

(22) Date of filing: **07.12.83**

(71) Applicant: **SHINKO ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **NISHIYAMA YOSHIRO
WAKABAYASHI SHINICHI
WAKABAYASHI NORIO**

(54) ELECTROLESS GOLD PLATING LIQUID

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable formation of an electroless plating film of gold which is equivalent to an electroplating film of gold and has excellent appearance by consisting essentially an electroless gold plating liquid of a water-soluble gold salt, complexing agent for gold and tervalent water-soluble titanium compd. as a reducing agent.

CONSTITUTION: A water-soluble gold salt such as potassium gold cyanide at 0.005W/0.02mol concn., an adequate amt. of citric acid or alkali metallic salt thereof as a complexing agent for gold and a water-soluble tervalent Ti compd. such as titanium trichloride at \approx 0.001mol concn. are incorporated into an electroless plating liquid of gold. EDTA, nitrilo triacetic acid or the alkali metallic salt thereof is used as the complexing agent for titanium. Any one compd. among Ta, Pb and As, for example, thallium

sulfate is added at 0.1W/50ppm concn. thereto as a stabilizing agent and plating speed accelerator for the plating liquid and further hydrazine or the deriv. thereof or the borohydride or alkali metallic salt thereof is added as an auxiliary agent for reduction to said liquid.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-125379

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月4日

C 23 C 18/42

7011-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 無電解金めっき液

⑮ 特 願 昭58-230877

⑯ 出 願 昭58(1983)12月7日

⑰ 発 明 者 西山 芳 朗 長野市大字栗田字舎利田711番地 新光電気工業株式会社
内

⑱ 発 明 者 若 林 信 一 長野市大字栗田字舎利田711番地 新光電気工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 若 林 則 男 長野市大字栗田字舎利田711番地 新光電気工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 新光電気工業株式会社 長野市大字栗田字舎利田711番地

㉑ 代 理 人 弁理士 松岡 宏四郎

明 細 書

1. 発明の名称

無電解金めっき液

2. 特許請求の範囲

1. 水溶性金(Ⅰ)塩と、金の錯化剤および三価の水溶性チタン化合物からなる無電解金めっき液。

2. 前記金の錯化剤としてクエン酸あるいはそのアルカリ金属塩を有する特許請求の範囲第1項記載の無電解金めっき液。

3. 前記水溶性チタン化合物として三塩化チタンを有する特許請求の範囲第1項記載の無電解金めっき液。

4. チタンの錯化剤としてエチレンジアミン四酢酸あるいはそのアルカリ金属塩および/またはニトロロ三酢酸あるいはそのアルカリ金属塩を添加した特許請求の範囲第1項記載の無電解金めっき液。

5. クリウム、鉛、ヒ素のうちいずれか1つを含む化合物を添加した特許請求の範囲第1項記載

の無電解金めっき液。

6. ヒドゥジンあるいはその誘導体、硝素化水素あるいはそのアルカリ金属塩のうちいずれか1つを有する特許請求の範囲第1項記載の無電解金めっき液。

7. クリウム、鉛、ヒ素のうちいずれか1つを含む化合物およびヒドラジン又はその誘導体、硝素化水素又はそのアルカリ金属塩のうちいずれか1つを有する特許請求の範囲第1項記載の無電解金めっき液。

8. 金塩の濃度が0.0005ないし0.02モルおよび3価のチタン化合物の濃度が0.001モル以上に維持される特許請求の範囲第1項、第5項、第6項、第7項のいずれかに記載の無電解金めっき液。

9. クリウム、鉛、ヒ素のうちいずれか1つを含む化合物の濃度が0.1ppmから50ppmに維持される特許請求の範囲第5項或いは7項記載の無電解金めっき液。

3. 発明の詳細な説明

a. 発明の技術分野

本発明は、電子部品の表面処理技術における金めっき液組成に係り、特に電解めっきの障害通が困難である被めっき体に適用する無電解金めっき液に関するものである。

b. 技術的背景

近年電子部品のデザインおよび構造は、年々複雑化してきており、その被めっき体に導通する方法が非常に困難となってきた。このため、導通が不要であり、かつ従来の電解めっきと同等の品質を得ることができる、無電解金めっき液の開発が要望されている。

c. 従来技術と問題点

この種の無電解金めっき液としては、金の錯塩溶液と還元剤としてアルカリ金属のホウ水素化物又はアミンボランとを含むめっき液が知られており、これには、金錯化剤としてシアン化物、通常アルカリ金属シアン化物を単独あるいは他の錯化剤と共に使用している。このため、環境衛生上及び健康上危険であること、またその浴の安定性、

実用的めっき析出速度、および水素ガス発生による影響で外観が電解めっきに比べ劣るという欠点がある。

d. 発明の目的

本発明は、上述の欠点を除去するために提案されたもので、めっき外観をより向上させ、電解めっき品に近づけることができ、毒性の少ない中性或は弱酸性の安全なめっき液を提供することを目的とするものである。

e. 発明の構成

この本発明の目的は、水溶性金(I)塩と、金の錯化剤、および三価の水溶性チタン化合物からなる無電解金めっき液を提供することにより達成できる。

f. 発明の実施例

本発明の無電解金めっき液は、3価のチタン陽イオンが4価の陽イオンに酸化反応を起こす際の還元電子を利用したものであり、かつ触媒作用活性化表面を有する金属又は非金属の基質上を自触媒反応的に金めっきできる金めっき液である。

また本発明の無電解金めっき液において、金は例えばシアン化金カリウム($\text{KAu}(\text{CN})_2$)の様な水溶性金(I)塩と、三価のチタンを有する水溶性化合物例えば三塩化チタン(TiCl_3)を使用する。また、金の錯化剤として、クエン酸あるいはそのアルカリ金属塩、例えばクエン酸三カリウム、チタンの錯化剤としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)あるいはそのアルカリ金属塩、例えばEDTA二カリウム、ニトリロ三酢酸(NTA)あるいはそのアルカリ金属塩、例えばNTA二ナトリウムを添加してpHを調整し(好適には5~6が良好な条件である)、浴安定剤およびめっき析出速度促進剤として、クromium、鉛、ヒ素の化合物、例えば硫酸ナトリウムを微量添加して調整する。この場合、クromium濃度として50ppmを超えたとめっき液は自然分解し、さらに金中への共析量も増える。この本発明の無電解金めっき液によれば、実用めっき析出速度は、40℃以上で増加でき、好適には、75℃である。また温度上昇に伴う浴の自己分解に対しては、一

般に良く知られている空気攪拌によって除去できる。

さらにめっき析出速度の増加を望む場合、還元補助剤としてヒドラジン、およびその硫化物、塩化物の添加によって可能となる。

以下、本発明の具体的な実施例を説明する。

(実施例1)

ビーカーに2.0g/lの $\text{KAu}(\text{CN})_2$ の水溶液に、クエン酸三カリウム30g/lとEDTA二カリウム10g/lおよび TiCl_3 の20%塩酸溶液を14ml/lを添加し、pHを5に調整した。ここにEDTA二カリウム10g/lと TiCl_3 の20%塩酸溶液を15ml/l添加し、溶解した。この本発明に係る金めっき液は、透明な薄紫色を呈している。この金めっき液を空気攪拌しながら浴中で75℃に加温すると、液の色は透明な薄紫色から透明な黄色に変化するが、液の自己分解はみられなかった。

またEDTA二カリウムのかわりにNTA二ナトリウムを用いると、液の色は薄緑色を呈するが

EDTAニカリウムの場合と同様液の自己分解は見られなかった。

めっき試料として、コパール板に無電解ニッケルめっきを約1 μ m施したものを使用し、50%塩酸水溶液に1分間浸漬後、60℃に加熱した0.02%PdCl₃塩酸溶液中で5分間活性化したこの試料を十分蒸留水で洗浄した後、75℃に保持した上述の本発明に係る金めっき液浴中で空気攪拌をしながら無電解めっきした。この場合のめっき析出速度を第1図の実線Aに示す。この結果、1時間めっき後の本発明による金めっき厚さは約0.40 μ m増加した。

尚、比較のため金錯化剤としてアルカリ金属シアン化物を含む従来の市販無電解金めっき液(商品名「オーラックス」：日本エンゲルハルト社製)を使用して、同様のめっき条件にて同めっき試料に無電解金めっきを形成した。この結果、第1図の点線Bのように1時間めっき後の従来の金めっき厚さは約0.45 μ m増加した。

この実験結果から明らかな如く、本発明の無電

解金めっき液は従来に比べ若干めっき析出速度が劣るものの、従来のように金錯化剤として有害なシアン化物を含まずその量を低減できるので環境衛生上および健康上の問題は軽減される。まためっき表面の外観も従来ではめっき中水素ガスの発生があり、気泡によるめっき未着部が認められたが、本実施例1ではそれは全く発生しなかった。

(実験例2)

次に実施例1における本発明の無電解金めっき液に含まれている三塩化チタン(TiCl₃)の含有量のみを変化させた場合のめっき厚変化(30分経過後)の実験例を第2図に示す。

この実験結果から明らかな如く、TiCl₃の含有量は30mg/l以上では液の自己分解がみられ、30mg/l以下にする必要があり、好ましくは10~20mg/lである。

(実施例3)

実施例1の本発明に係る無電解金めっき液に、硫酸カリウムをカリウム濃度として10ppm添加し、同様の条件で金めっきした。この場合のめ

っき厚と時間の関係を第3図の実線Cに示す。この結果、1時間めっき後の本発明による金めっき厚さは0.78 μ mに増加した。これはカリウムを添加しない実施例1のめっき液の場合(実線A)の約2倍になり、且つ上述の従来めっき液の析出速度より大きくなる。

(実施例4)

次に実施例3における本発明の無電解金めっき液に含まれているカリウムの含有量のみを変化させた場合のめっき厚変化(30分経過後)の実験例を第4図に示す。

この実験から明らかな如く、カリウム濃度を変化させた場合、5~20ppmの濃度で良好な条件となり、50ppm以上では分解がみられた。

(実施例5)

カリウムを含む実施例3のめっき液にて、KAu(CN)₂の濃度を1g/lと2g/lとし、浴温を50℃から90℃まで変化させ、1時間めっきした場合のめっき厚と濃度の関係を第5図の実線C、Dに示す。この結果、両者ともめっき厚

の増加は65℃までは緩やかであったが、75℃にて急激に増加し、KAu(CN)₂が実線Cの2g/lの場合、0.8 μ mまで増加した。また75℃以上の場合、めっき厚は減少する。

この実験結果より、本発明に係る無電解金めっき液の浴温としては70℃~80℃が好ましく且つ7.5℃が最も良好であった。またKAu(CN)₂の濃度としては1g/l~3g/lの範囲が好ましく、特に1.5g/l~2.5g/lが良好であり、2g/lが最も良い。

尚、上記実施例1~5によって得られた本発明による金めっき被膜の外観は、上述の従来めっき液からの場合と比較し著しい向上がみられ、ほぼ電解金めっきと同等の外観を示した。またこの実施例に示しためっき液ではめっき中水素ガス等の発生がないため、気泡によるめっき未着部は認められなかった。

g. 発明の効果

以上の本発明の無電解金めっき液は、還元剤が三価のチタンであり、その四価への電価、移動

明の特性

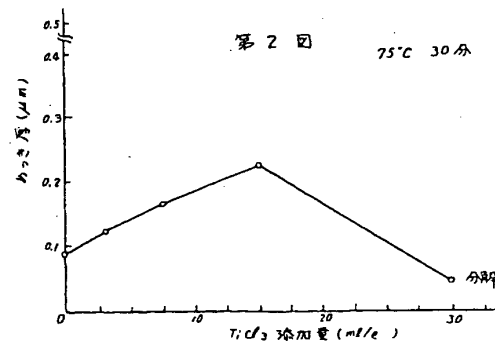
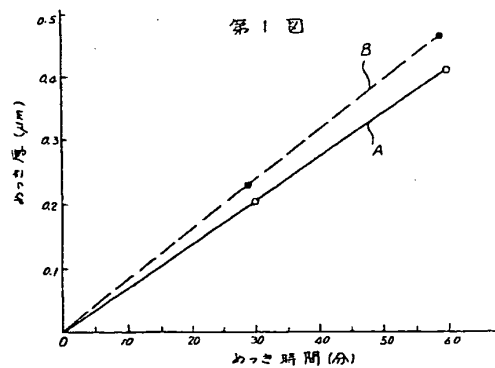
に伴う反応を利用したため、従来にみられた水素ガスの発生がなくめっき未着部がなくなる。また従来品よりも優れためっき外観が得られ、より電解めっき品に近い皮膜を形成することができる。

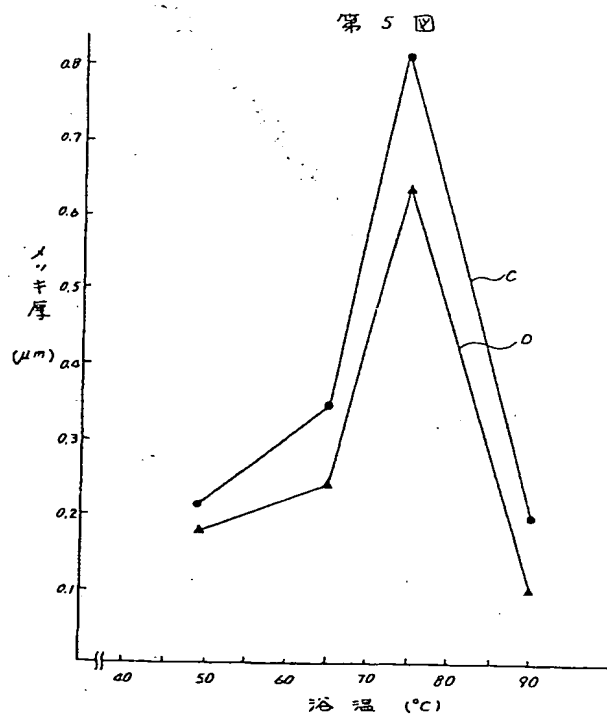
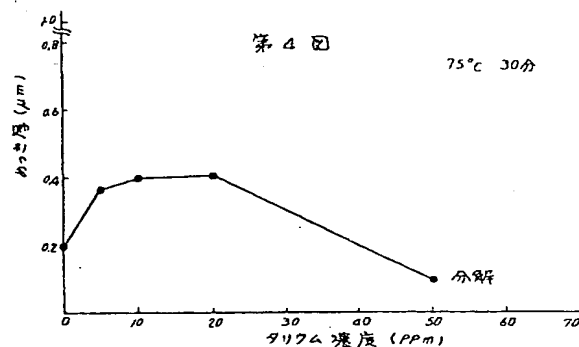
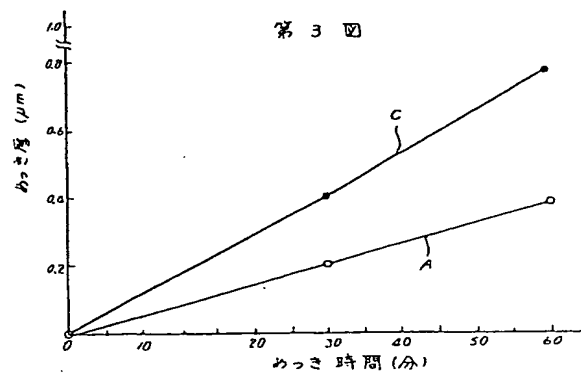
さらに本発明の金めっき液は還元剤としてシアノ化物を含まず毒性の少ない安全なめっき液であるなど、その実用上の効果は著しい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の基本組成による無電解金めっき液のめっき厚と時間との関係を示す図で、図中実線Aが本発明、点線Bが比較の従来例の特性である。第2図は本発明金めっき液における三塩化チタンの添加量とめっき厚の関係を示す図。第3図は本発明金めっき液に硫酸ナトリウムを添加した場合のめっき厚と時間の関係を示す図。第4図は第3図におけるナトリウム濃度を変化させた場合のめっき厚との関係を示す図。第5図は本発明金めっき液の金濃度を変化させた場合のめっき厚と浴温度の関係を示す図である。

点線B …… 従来特性、実線A、C、D …… 本発





THIS PAGE BLANK (USPTO)